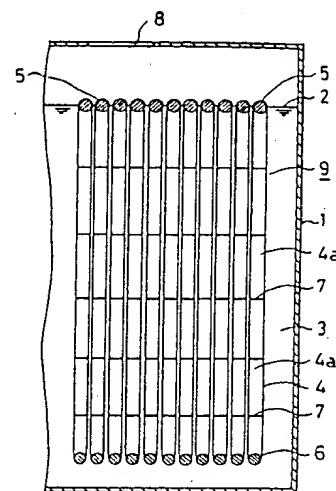


**(54) ICE COLD STORAGE TANK**

(11) 2-293549 (A) (43) 4.12.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-112010 (22) 2.5.1989  
 (71) CHIYODA CORP (72) TETSUO KANDA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> F24F5/00

**PURPOSE:** To obtain an inexpensive ice cold storage tank having satisfactory heat transfer performance by providing a plurality of cold storage units in a tank body filled with antifreeze solution, forming the each unit of a soft tube partitioned into a plurality of small compartments sealed with water, and providing a weight at its lower end to float it in a substantially vertical attitude.

**CONSTITUTION:** An antifreeze solution 3 made of ethylene glycol, etc., is for example, filled in a tank body 1, a plurality of cold storage units 9 are poured therein, and the units 9 are floated in the solution 3 in substantially vertical attitude. Each unit 9 is formed of a soft tube 4 of synthetic resin such as polyethylene, the tube 4 is partitioned into a plurality of small compartments 4a via partition walls 7, and water is filled in the compartments 4a. A weight 6 is provided at the lower end of each tube 4, and a float 5 is attached to the upper end. Since each unit is floated in substantially vertical attitude, the tube for forming the unit is not collapsed, but a gap for circulating the solution can be obtained. Since each unit is not necessarily supported by a post or suspended in the body 1, the structure of the tank body can be simplified.



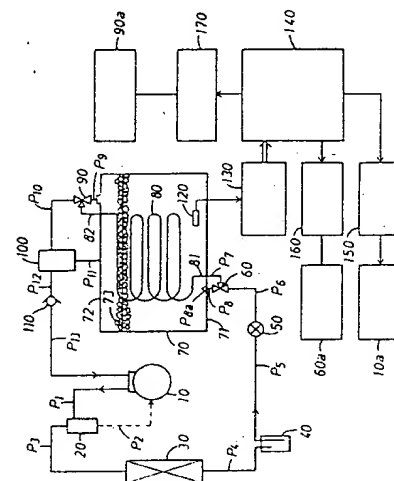
8: manhole

**(54) COLD STORAGE APPARATUS**

(11) 2-293550 (A) (43) 4.12.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-112489 (22) 1.5.1989  
 (71) NIPPONDENSO CO LTD (72) HIROSHI FUKUURA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> F24F5/00

**PURPOSE:** To prevent adverse influence of explosive boiling of refrigerant and to sufficiently store cold at icing temperature by storing cold by bringing the refrigerant in contact with cold storing water after precooling the cold storing water if detecting temperature is higher than precool completing temperature.

**CONSTITUTION:** A temperature sensor 120 detects temperature of cold storing water near the bottom wall 71 in a cold storage tank 70, and an A/D converter 130 generates a temperature detection signal as a digital temperature signal. When a digital temperature T is higher than a precool completing temperature T<sub>1</sub>, expanding refrigerant fed from an expansion valve 50 into a pipe P<sub>6</sub> is fed into a heat exchanger 80 to cool the cold storing water in the tank 70, and circulated to a compressor 10 via a solenoid valve 90 and a pipe P<sub>13</sub>. When the digital temperature T is lowered to the temperature T<sub>1</sub>, a microcomputer 140 generates a signal to excite a solenoid valve 60 thereby to pass the expanding refrigerant in a pipe P<sub>6</sub> through the valve 60 to be injected from a nozzle P<sub>8a</sub> into the cold storing water in the tank 70, and cold is stored in the tank 70 due to direct contact of the refrigerant with the storing water.



60a, 90a: solenoid, 3a: motor, 160, 150, 170: driving circuit

**(54) HUMIDIFYING METHOD**

(11) 2-293551 (A) (43) 4.12.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-114063 (22) 9.5.1989  
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) MAKOTO NAKAO(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> F24F6/04, B01D53/22, B01D71/82, B01D53/26, C08J5/20

**PURPOSE:** To obtain a humidifying method having large water, steam permeating speed by controlling stationary ion concentration of an ion exchanger film, water absorption rate, ion exchange volume in specific ranges by a humidifying film.

**CONSTITUTION:** Gas to be humidified is brought into contact with one side face of a humidifying film, and water is brought into contact with the other side face to humidify the gas. The film is formed of an ion exchange layer having 40-150vol.% of water absorption rate, 0.5-6N of stationary ion concentration, 0.6-2.5meq/g of resin of ion exchange volume, 0.1-300μm of thickness, and steam permeating speed is 100Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·hr·atm or more. If the ion concentration exceeds 6N, the steam permeating speed is remarkably reduced, while if it is 0.5N or less, the speed is decreased, and impurities such as calcium contained in water are permeated through the film. If the water absorption rate is 40vol.% or less, the steam permeating speed is reduced, while if it exceeds 150vol.%, film state retention capacity is lost. It is desirable for the ion exchange volume to be 0.6-2.5meq/g of resin so that a film having excellent steam permeating speed and high film strength may be obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-293551

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 職別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)12月4日  
 F 24 F 6/04 8816-3L  
 B 01 D 53/22 7824-4D  
 // B 01 D 71/82 7824-4D  
 C 08 J 53/26 8014-4D  
 C 08 J 5/20 8517-4F  
 5 0 0 Z  
 審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 加湿方法

⑯ 特 願 平1-114063

⑰ 出 願 平1(1989)5月9日

⑱ 発 明 者 中 尾 真 神奈川県横浜市緑区あざみ野4-16-6  
 ⑱ 発 明 者 堀 江 浩 文 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1-402  
 ⑱ 発 明 者 山 田 賀 一 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543  
 ⑱ 発 明 者 菅 家 良 雄 神奈川県横浜市南区榎町2-78-1  
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

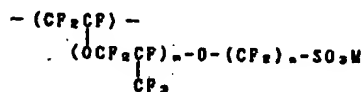
1. 発明の名称

加湿方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加湿する気体を加湿膜の一面に接触させ、他方の面に水を接触することにより気体を加湿する方法において、加湿膜が、吸水率40～150容重%、固定イオン濃度が0.5～8N、イオン交換容量が0.6～2.5ミリ当量/g樹脂、膜厚が0.1～300μmのイオン交換膜からなり、水蒸気透過速度が100  $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$  以上を有することを特徴とする加湿方法。

(2) 加湿膜のイオン交換膜が、一般式



(式中  $n=0$  または 1、 $m=2 \sim 5$  の整数、M は

水素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす)を有する含フッ素重合体を含有することを特徴とした特許請求の項(1)の方法。

(3) 加湿膜の少なくとも加湿する気体と接触する一面が粗面化され、該粗面化された表面積が、その投影面積の5倍以上有することを特徴とする特許請求の項(1)(2)の方法。

(4) 加湿膜が、イオン交換体層と、孔径0.01～100μm、厚み10～500μmで、表面および内壁が親水性を有する多孔性基材からなる多孔体との複合膜からなることを特徴とする特許請求の項(1)～(3)の方法。

(5) 多孔性基材の表面または孔内壁が、吸水率40～150容重%のイオン交換基を有する樹脂で被覆されている特許請求の項(4)の方法。

(6) 加湿膜が、中空系であることを特徴とする特許請求の範囲(1)～(5)のいずれか一つの方法。

(7) 中空系が、気体透過性多孔性中空系基材に、イオン交換基またはイオン交換基に交換でき

る樹脂溶液を含浸、乾燥し、多孔性中空系の表面および／または孔内にイオン交換樹脂を、膜面積1㎡あたり1～500g被覆することを特徴とする特許請求の項(6)の加湿方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、加湿方法、更に詳しくは、一般の建物の空調のみならず、食品の生産、貯蔵、または精密機械、コンピューターなどの保守管理のための恒温恒湿条件を保つ場合などにおいて、水、水蒸気を選択的に通過させて加湿を行なうイオン交換膜に関する。

#### 【従来の技術】

近年、先端産業の発展、流通機構の革新、貯蔵技術の進歩などにより、加湿に対する要求が高まってきている。産業上の用途に応じてクリーンなもの、加湿効率の高いもの、耐久性の高いもの、メンテナンスの簡単なもの、イニシャル・ランニングコストが安いなど、種々の使用目的にあわせ、多様化が進んできている。

(2) 水噴霧式では、噴射力、超音波振動などで水を霧化するので、動力が小さくてすむ長所があるが、反面、水中の菌、カルキ成分が空気中に飛散するので、病院、コンピュータールームなどのあるインテリジェントビルの空調などへ使用するにあたっては、使用環境の空気清浄度により注意を要する。一般に、これらの対策として、水処理装置を設けている。しかし、純水器では、イオン交換方式で無機イオンを吸着してH<sub>2</sub>Oを放出するが、菌類などの有機物質を取り除くことはできない。さらに、飲水器は、スケール分として析出しやすいカルキ成分だけを析出にくいH<sub>2</sub>Oイオンに置換するだけなので、それによって得られた水を水噴霧式加湿器に使用すると、やはり菌類などの有機物やナトリウム塩などの無機物が放出することになる。いずれの水処理装置も、上記の問題を解決できない。さらに、水を噴霧するので、空気温度を低下させる欠点がある。

(3) 気化式の場合、相対湿度100%以下で吹

従来、空気を加湿するための方法としては、以下のものがある。

- (1) 蒸気吹き出し式：蒸気を吹き出し、空気に吸収させる方法。
- (2) 水噴霧式：水を霧状にして吹き出し、空気中に気化させる方法。
- (3) 気化方式：水と空気との接触面積を大きくして、水を気化させる方法。
- (4) 加湿膜方式：加湿すべき空気を膜の一面に接触させ、他方の面に水または高湿度空気（例えば上記(2)～(3)で得た加湿空気）を接触させることにより、水蒸気を選択的に加湿すべき空気に通過させる方法。

(1)の蒸気吹き出し式では、水中に含まれる菌、カルキ成分など不純物が除かれたクリーンな加湿が可能である。また、空気温度を低下させないなどの特徴があるが、水を加熱するために電力が必要であり、また、蒸気残留物が加湿器の周囲に白く残るため、掃除を頻繁に行なうなど、メンテナンスが難儀である欠点がある。

き出すので、加湿器付近に障害物があっても結露の心配がないなどの特徴がある反面、加湿器に蒸気残留物が付着するので、加湿能力を維持するためには掃除をする必要があるというメンテナンス上の欠点があるとともに、蒸気吹き出し式または水噴霧式と比べ、水中の不純物が放出されにくい、エレクトロニクス産業など高度にクリーンな加湿空気が必要とされる分野には、必ずしも充分といえるものではない。

(4) 加湿膜式の場合、水蒸気を選択的に通過させる膜を介して加湿するので、クリーンな加湿空気を得られる特徴があるが、水蒸気透過性が大きく、かつ耐久性、特に耐菌、耐かび性のある膜がないため、工業的に使用されていない。すなわち、水蒸気透過性の大きな膜として、セルロース系やポリビニルアルコール系などの含水性高分子が知られているが、これらの膜は、水蒸気透過性は大きいものの、水中で菌やかびなどにより分解を受け、長期に使用することはできない。

また、水、水蒸気透過性がある膜として、イオン交換基を含有したイオン交換膜が知られている。これらの膜は、水中での使用を前提にしているため、耐久性については問題はないが、従来のイオン交換膜は、イオンの選択的透過性が高く、水の透過性が小さい膜が使用されているので、このまま使用することはできない。

これらの含水性高分子膜の欠点を克服する加湿膜式として、水は透過させないが、水蒸気は透過する疎水性微多孔質膜を使用する方法が提案されている。

例えば、特開昭61-72948、特開昭61-250429に、水と空気を直接接触させず、多孔質膜を介して、水と空気を区画し、多孔質膜の中に水蒸気を透過せしめて、空気を加湿する方法が記載されているが、材質がセラミックであれば有機性高分子であれば、多孔質膜である限り、加湿膜として使用している間に付着、繁殖するかびを防ぐことはできない。多孔質材の構造体内にかびが発生すると、水蒸気透過路をふさぐことにな

り、加湿能力が低下するのみならず、該加湿器をビル空間に使用すると、建物中にかびの胞子を放散させることになり、衛生上問題である。また、そもそも、水を透過させないために疎水性多孔材を用いれば、この材料が水蒸気透過の低抗体となり、加湿能力は低いものとなり、大きな加湿を得るためには、多孔質膜の表面積を大きくする必要が生じ、装置が大きなものとなる。

#### 〔発明の解決しようとする問題点〕

本発明は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、水、水蒸気透過速度の大きな加湿方法を提供することを目的とする。さらに詳しくは、クリーンで加湿容量が大きく、装置化が簡単で、運転コストを安くできる長寿命の水、水蒸気透過加湿方法を提供することを目的とする。

#### 〔問題を解決するための手段〕

上述の問題点を解決するために、鋭意努力した結果、従来のイオン選択透過性イオン交換膜

とは、膜構成、膜物性の異なるイオン交換膜を、加湿膜として使用する方法が極めて有効であることを見出し、本発明を完成せしめたものである。

本発明の上記目的は、固定イオン濃度が0.5～6N、吸水率が40～160容量%、イオン交換容量が0.8～2.5ミリ当量/g樹脂のイオン交換膜からなり、水蒸気透過速度が $100\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 以上、好ましくは $120\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 以上を有する加湿膜の使用によって達成せしめられる。

本発明で使用される加湿膜は、基本的には、イオン交換膜の固定イオン濃度、吸水率、イオン交換容量をある特定の範囲に制御したものである。

本発明の加湿膜として、固定イオン交換濃度0.5～6N、好ましくは1～4Nのものが使用される。固定イオン濃度は、膜に吸収した水1gあたりのイオン交換基をミリ当量で表示したものである。従来のイオン選択透過性イオン交換膜の

開発においては、イオン選択透過性を示す、ドナンの平衡式から、固定イオン濃度を高める方向で進められ、通常、固定イオン濃度が6N以上が好ましく使用されている。本発明の研究から、水蒸気透過性イオン交換膜としては、固定イオン濃度が6Nを超えると水蒸気透過速度が著しく低下し、また、0.5N以下では、水蒸気透過速度が低下するとともに、水に含有するカルキ成分などの不純物が、膜を透過することが判明した。

固定イオン濃度が、何故水蒸気の透過性に重要であるかは解明されていないが、おそらく以下の理由によるものと考えられる。イオン交換膜内の水は、イオン交換基との相互作用により通常の水とは異なった性質を有しており、相互作用の強さで、不凍水、拘束水、自由水が存在していると考えられている。固定イオン濃度が高くなると、吸着した水がイオン交換基に強固に結合され、水の膜内移動が低下し、透過速度が低くなると考えられる。

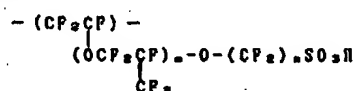
本発明において固定イオン濃度に加えて、吸

水率とイオン交換容量を特定の範囲に収めることが、水蒸気透過速度の高い膜を得る上で重要である。吸水率が、40容量%以下では、水蒸気透過速度の低下を招き、また、150容量%を超えると膜形態保持能力が損なわれるため、吸水率は、40~150容量%、特に、50~100容量%が、この膜を用いてモジュールを製作、使用する上で、実用強度を有するので好ましい。一方、イオン交換容量は、0.5~2.5ミリ当量/g樹脂、好ましくは、1.0~2.0ミリ当量/g樹脂が、水蒸気透過速度の優れた膜を得るためと、膜強度を得るために好ましい。イオン交換容量が1.0ミリ当量/g樹脂以下の膜でも、本発明の固定イオン濃度1~6N、吸水率40容量%以上にすることができるが、水蒸気透過性の点で、イオン交換容量が1.0ミリ当量/g樹脂以上とイオン交換基の量が多いことが好ましい。

以上、本発明において使用される加湿膜のイオン交換基としては、スルホン酸、スルホン酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、磷酸、磷酸塩、

酸性水酸基、酸性水酸塩などのカチオン交換基の他、1~3級アミノ基、4級アンモニウム基などのアニオン交換基が例示できるが、中でも、スルホン酸基が、吸水性が高く、また水中に含有するカルキ成分による劣化が少ないことに加えて、耐熱性、耐薬品性に優れているので特に好ましい。

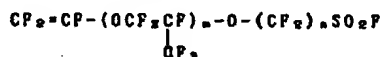
加湿膜の材質としては、スチレン系樹脂、エチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、含フッ素樹脂などなんら制限なく使用することができるが、耐熱性、耐薬品性、成形加工性、および機械的性質、特に膨潤、収縮による膜破損がないことなどの点から、含フッ素樹脂からなるスルホン酸膜、特に、一般式



( $n=0$  または 1、 $m=2 \sim 5$  の整数) を含有した

含フッ素系共重合体が好ましい。

上記含フッ素系共重合体としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフロライト、フッ化ビニルなどのフッ素化オレフィンと一般式



( $n=0$  または 1、 $m=2 \sim 5$  の整数) として表わされる  $\text{SO}_2\text{P}$  基含有パーフロロビニルエーテルモノマーを共重合して得られるものが好ましい。さらに必要により、エチレン、プロピレン、パーフロロビニルエーテル、パーフロロジビニルエーテル、パーフロロアリルビニルエーテルなどの第三成分を添加することもできる。

なお、上記共重合体の組成比は、含フッ素共重合体が、イオン交換容量1.0~2.5ミリ当量/g樹脂を形成するように選ばれる。

本発明の加湿膜としては、上記共重合体を、既知の手段により膜状にして使用する。かかる

膜の表面は、通常平滑な面を有しているが、本発明の加湿膜としては、かかる加湿膜の少なくとも加湿する気体と接触する一面を粗面にすることにより、水蒸気の透過速度を増加することができる。ここで「粗面化された」なる語は、膜の表面が不規則である状態、すなわち膜の表面が完全に平滑でなく、微細な凹凸を有している状態を意味し、たとえば膜が「 $2\mu\text{m}$ の表面粗さを有する」とは、膜の表面の凹凸におけるある一つの山の頂上とそれに隣接する谷の高さが、平均して $2\mu\text{m}$ であることを表わす。また、本明細書において使用する表面積は、触針式表面粗さ計で直行する二辺において、任意の二点間の表面長さを求め、その二点間の直線長さのそれぞれの辺における倍率を乗ずることにより求められる。

本発明における粗面化加湿膜を得る方法としては、加湿膜または加湿膜の前駆体が熱可塑性を有する場合には、粗面を有する他の材料、たとえばブラスト金属板やロール、ブラストフィ

ルム、多孔性金属板や多孔性フィルムなどで転写する方法が使用できる。また、加湿膜の表面をサンドブラストなど研磨材で機械的に削り粗面化したり、プラズマエッチングやスパッタリングなど電離性雰囲気下で化学的に粗面化することの他、ポリマー溶液または、モノマー溶液を粗面上でキャストまたは重合することで粗面状の半透膜を得る方法が用いられる。また別の好ましい粗面化方法として、可溶性の粒子、繊維を半透膜に埋め込むか、あるいは、可溶性粒子、繊維を含有するイオン交換性ポリマー溶液を、基材の加湿膜に塗布した後、可溶性粒子や繊維を溶出せしめ粗面化する方法も使用できる。

かくして得られる粗面化された半透膜は、表面粗さが  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$  とし、また微細な凹凸は膜面積  $1\text{cm}^2$  あたり平均  $10^3 \sim 10^{12}$  個、好ましくは平均  $10^3 \sim 10^{12}$  個を有することにより、その粗面化表面積が、投影面積（すなわち理想的な平滑膜の表面積）の5倍以上、好ましくは10倍以上になるよ

うに形成せしめる。表面粗さが  $100 \mu\text{m}$  以上と大きい場合には、膜厚が最も薄い凹部から通過させたくない不純物通過量が増加し、選択透過性が低下したり、凹部への気体の流通性が低下する結果、加湿速度の低下を招く。また同様の理由から加湿膜の凹部と凸部の膜厚の比が  $1/2$  以上になるようにする事が好ましい。

本発明の加湿膜は、前述した特定の物性を有する共重合体を、単独で、膜状に加工して使用することができるが、また加湿速度を増加し、かつ実用的な強度を有するために、多孔性基材による補強材を用いることができる。

本発明で使用される多孔性基材としては、孔径  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、厚みが  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  で表面および内壁が親水性を有するものが使用される。多孔性基材を水と接触する側に使用する場合には、親水性を有することは、当然の理であるが、多孔性基材を加湿される気体と接触する側に使用する場合にも、内壁が親水性を有することが好ましい。従来、疎水性の微多孔膜による加湿

するものではない。

本発明で使用される多孔性基材としては、水および湿度に対する寸法安定性、機械的強度、耐薬品性、耐かび性などの耐久性を有するものが制限なく使用でき、好ましい例としては、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-エチレンのコポリマー、フッ化ビニリデンなどの含フッ素重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン重合体および炭素繊維などから成る織布、不織布および微孔性多孔質体が例示される。

多孔性基材そのものが親水性を有さない場合には、イオン交換体層との積層の前または後に表面に親水性が付与される。親水性は、好ましくは、界面活性剤、水溶性高分子、吸水性高分子などの親水層を被覆することにより行なわれるが、耐久性と親水層付与による水蒸気透過速度の向上効果が大きい、吸水率40容量%以上のイオン交換樹脂の被覆が好ましい。該親水性層は、多孔性基材にイオン交換樹脂モノマーを

膜においては、疎水性多孔層は、水を通過させず、水蒸気のみを通過させる分離膜として知られているが、本発明者の研究によると、内壁が親水化された多孔体層の水蒸気透過性は、疎水表面の多孔体層と比べ、著しく向上する。

何故気体状の水蒸気の透過性が多孔体層内壁の親水性付与により向上されるかは明らかでないが、以下の理由によるものと考えられる。

すなわち、加湿膜において、水側から通過した水蒸気が多孔性基材を通過する際、内部の水蒸気は飽和状態になっているものと考えられる。飽和水蒸気は、温度が低下すると水として凝縮するが、疎水性多孔体内で水が凝縮すると、ポアを閉塞し、その結果水蒸気の透過性が低下するが、内壁が親水性を有している場合には、凝縮した水が親水性層に吸着され、ポアの閉塞が起きず、水蒸気の透過性が高いと説明される。

しかしながら、かかる説明は本発明の理解のために述べたものであり、なんら本発明を制限

含浸、重合し、多孔性基材の孔内壁を被覆するか、またはイオン交換樹脂の溶液を多孔内に含浸、乾燥する方法が、製造上の容易さから好ましい。かかる孔壁に被覆する親水性層は、多孔体の空隙容積の0.1～50容積%を占有する程度に付着せしめる。0.1%より低い場合は、水蒸気透過性の向上効果が発現されず、また50%以上では、多孔体層の孔が閉塞し、透過性の低下を招き、好ましくは0.5～10容積%付着せしめる。

多孔性基材とイオン交換との複合方法としては、イオン交換樹脂を膜状とした後、多孔性基材と積層するか、イオン交換樹脂を溶液、懸濁液または、乳化重合ラテックスまたは、乳化重合ラテックスの水を有機溶媒と置換せしめた有機溶媒系ディスパージョンなどを多孔性基材に含浸・乾燥する方法が例示される。

特に中空状多孔体層を使用する場合には、上記した樹脂含有溶液を中空糸に含浸、乾燥する方法により、透過量の大きな除湿用中空糸を得

ることもできる。

かくして得られた膜は、イオン交換基に変換されていない場合には、アルカリ性溶液で加水分解した後、酸性溶液に浸漬することによりスルホン酸型加湿膜とする。

本発明において、得られるイオン交換体層の固定イオン濃度、吸水率をある特定の範囲とするには、膜の加水分解条件、酸性溶液処理が、またスルホン酸樹脂溶液をキャスト被膜する場合には、乾燥条件が重要になる場合が多い。イオン交換容量が、1.1ミリ当量/g樹脂程度であれば、10～20wt%アルカリ水溶液で加水分解後、0.1～5N酸性溶液で酸型化せしめ、ついで温水水洗した後風乾する程度で、本発明の加湿膜が得られる。また、イオン交換容量が1.5ミリ当量/g樹脂以上では、加水分解、酸型化、水洗処理後、膜を50℃、好ましくは100℃以上で加熱することが好ましい場合がある。いずれにしろ、本発明の固定イオン濃度、吸水率が得られるように、適宜処理条件を選択することに

より、高性能の加湿膜が得られる。

このような処理をした膜の片側に水を接触させ、反対側に加湿したい空気を流すと、膜内に水が吸収され、膜の空気側で水が蒸発し加湿が行なえる。この場合のドライビング・フォースは、膜を介しての水蒸気分圧差である。膜の水側の水蒸気分圧は、その温度における飽和水蒸気圧に相当すると考えられる。

膜の形状としては、平膜でも中空でもよい。中空構造の場合は、中空内に水を流し、外側に空気を流しても、またその反対に、外側に水を流し、内側に空気を流してもよい。なお、水は透過により減じる量以上に流せばよい。また特記すべきことは、供給する水は上水でも十分にクリーンな加湿が行なえる。これは、膜内には、イオン平衡分のイオンしか存在せず、水は、膜の空気側で蒸発し、また、有機物の透過もなく、いわば従来の気化式の加湿以上のクリーンな加湿が可能となる。もちろん、純水器などの水処理装置で処理した水を使ってもよい。

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例に先立ち、以下の実施例で用いた各種測定法についてまとめて述べる。

#### (1) 吸水率Wの測定

透過性を測定する膜と同一条件下で製作した膜、もしくは測定膜の一部から採取した膜を、純水中、25℃に浸漬し平衡に達せしめた膜重量を $W_1$ 、該膜を真空乾燥した乾燥重量 $W_2$ より、次式から求める。 $\rho$ はイオン交換体層の密度である。

$$W = 100 (W_1 - W_2) \cdot \rho / W_2$$

#### (2) 固定イオン濃度 $A_w$ の算出

イオン交換容量(ミリ当量/g樹脂) $A_n$ と、上記の吸水率測定データから、次式により求める。

$$A_w = A_n / ((W_1 - W_2) / W_2)$$

#### (3) 水蒸気透過速度Qの測定

膜面積40cm<sup>2</sup> (20cm×2cm)、流路断面積1.2cm<sup>2</sup> (0.8cm×2cm)である二室型のセルに膜

を組み込み、片室に上水を50ml/minで流し、他室に露点-30℃の空気を12l/min (2m/s)で流す。この時、水温、空気側出口相対湿度、空気側出口温度を測定し、水蒸気透過速度  $Q$  ( $\text{mm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ ) を次式から求める。

$$Q = q \times P_A / A / \Delta P$$

ここで、 $q$  : 流量 ( $\text{m}^3/\text{hr}$ )

$P_A$  : 空気側出口水蒸気圧 ( $\text{mmHg}$ )

$$P_A = P_w \times RH / 100$$

ここで、

$P_w$  : 空気側温度における

飽和水蒸気圧 ( $\text{mmHg}$ )

$RH$  : 相対湿度 (%)

$A$  : 膜面積 ( $\text{m}^2$ )

$\Delta P$  : 膜を介しての水蒸気圧差

( $\text{atm}$ )

$$\Delta P = -P_A / \ln \{ (P_w - P_A) / P_w \} / 760$$

ここで、

$P_w$  : 水側水蒸気圧 ( $\text{mmHg}$ )

に示した。

#### 実施例 3

テトラフロロエチレンと

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$  を共重合し、イオン交換容量1.80ミリ当量/g樹脂の共重合体Bを得た。共重合体Bを熔融押出成形により、厚みが50  $\mu\text{m}$ の平膜を得た。

該膜を、苛性ソーダ水溶液で加水分解し、カルボン酸ソーダ塩にし、イオン交換水中で煮沸した。この膜の物性および実施例1と同じ方法で測定した水蒸気透過速度を、表1に示した。

#### 比較例 1

実施例1と同じセルを用いて、膜をはさまず、片室側に上水を流し、この自由水面上に乾燥空気を直接接触させながら流す。このときの加湿速度を表1に示した。この結果から、実施例1の膜は自由水面並の加湿能力があることがわかった。

#### 比較例 2

実施例3と同じ共重合体Bの平膜を、実施例

#### [実施例]

##### 実施例 1

テトラフロロエチレンと  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$  とを共重合せしめて、イオン交換容量1.10ミリ当量/g樹脂の共重合体Aを得た。共重合体Aを熔融押出成形により、厚みが50  $\mu\text{m}$ の平膜を得た。

該膜を、20重量%の苛性カリウム水溶液でスルホン酸カリウム塩に加水分解した後、1Nの塩酸に浸漬し、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 型に変換し、水洗した後、風乾せしめた。

該膜の物性および水蒸気透過速度を、表1に示した。

##### 実施例 2

実施例1で示した、厚み50  $\mu\text{m}$ の共重合体Aを、20重量%の苛性カリウム水溶液でスルホン酸カリウム塩に加水分解した後、1Nの塩化カルシウム水溶液に浸漬し、カルシウム塩型にし、イオン交換水中で煮沸した。実施例1と同じ方法で、水蒸気透過速度を測定した。結果を表1

1と同じ方法で加水分解し、酸型 $-\text{COOH}$ の風乾膜を得た。この膜の物性および実施例1と同じ方法で測定した水蒸気透過速度を、表1に示した。

#### 比較例 3

ハイドロカーボン系イオン交換膜、セレミオンCMV (旭硝子製) を塩化ナトリウム水溶液に浸漬してNa型にし、実施例1と同じ条件で水蒸気透過速度を測定した。結果を表1に示した。



表1 各種の物性と水蒸気透過速度

実施例 または 比較例	膜	吸水 vol%	固定イオン濃度 %	水蒸気透過速度 $\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$
実施例1	フッ素系 スルホン酸膜 (酸型) $A_n=1.10$	6.0	8.7	170
実施例2	フッ素系 スルホン酸膜 (中和型) $A_n=1.10$ 水中で煮沸	8.8	9.8	188
実施例3	フッ素系 カルボン酸膜 (中和型) $A_n=1.80$ 水中で煮沸	8.2	4.4	160
比較例1	自由水面	—	—	170
比較例2	フッ素系 カルボン酸膜 (酸型) $A_n=1.80$	2.4	18.0	20
比較例3	セレニオン CMV (中和型)	2.9	10.3	70

モジュールを作った。上水の中空管の中に流し、乾燥空気の中空管の外に流し、水蒸気透過速度を測定したところ、 $170 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ であり、実施例1の膜と同等の性能であった。

## 比較例4

実施例1で得られた共重合体Aを熔融押出成形により、厚みが $500 \mu\text{m}$ の平膜を得た。その他は、実施例1と同様にして、水蒸気透過速度を測定したところ、 $10 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ であった。

## 実施例6

実施例1で得られた共重合体Aを熔融押出成形により、片面に $5 \mu\text{m}$ の粗面を転写した、粗面化された厚さ $80 \mu\text{m}$ の膜を得た。

該膜を実施例1と同様に加水分解した後、-SO<sub>3</sub>H型に変換し、水洗、乾燥させた。該膜の表面積を表面粗さ計より求めたところ、投影面積の18倍であった。該膜の吸水率および固定イオン濃度は、実施例2と同様であった。実施例1と同じ方法で水蒸気透過速度を測定した結果を、表2に示した。

## 実施例4

ポリテトラフルオロエチレンよりなる10デニールのモノフィラメント1本を引きそろえ撚ったデニール数60のマルチフィラメントを緩糸とし、同一のモノフィラメント10本を引きそろえ撚ったデニール数100のマルチフィラメントを緩糸とし、緩糸密度50本/インチ、撚糸密度25本/インチにてからみ織りした厚み $60 \mu\text{m}$ の織布の多孔性基材を、実施例1で示した膜の内部に挿入した膜について、実施例1と同じ条件で処理および測定をした。水蒸気透過速度は $165 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ であり、実施例1の膜と同等であった。

## 実施例5

実施例1に示した共重合体Aを、内径2.7mm、外径3.0mmの中空管にした。該膜を、11重量%苛性カリウム-30重量%ジメチルスルオキシド水溶液に、室温にて40時間浸漬し、1N塩酸に浸漬し、膜を酸型にしたのち風乾した。これを10本束ね、内径20mmの塩化ビニル製の筒に収め、

表2

実施例	水蒸気透過試験 時の膜のセット 方法	水蒸気透過速度 $\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$
6-1	粗面側を水側	170
6-2	粗面側を空気側	210

## 実施例7

実施例1で得られた共重合体Aを熔融押出成形により、厚さ $20 \mu\text{m}$ の膜を得た。

次に、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称す）のファインパウダーと液状潤滑材との混合物を膜状とした後、加熱、延伸処理によって、安定な多孔構造を持つ、孔径 $2 \mu\text{m}$ 、気孔率80%、膜厚 $150 \mu\text{m}$ のPTFE多孔体を得た。

次いで、 $20\mu\text{m}$  厚の共重合体 A フィルムと、上記 PTFE 多孔体を加熱、圧縮により積層せしめて、複合膜 (I) を得た。該複合膜の多孔体層に、共重合体 A の 2 重量% のエタノール溶液を含浸、乾燥させて、多孔体の孔内壁を酸型化共重合体 A で被覆させた複合膜 (II) を得た。

該膜を、実施例 1 と同様に加水分解し、 $-\text{SO}_3\text{H}$  型に変換し、水洗、乾燥せしめた。かくして得られた膜を、イオン交換体層を水に接触するようにして、水蒸気透過速度を測定したところ、 $130\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$  であった。

#### 比較例 5

実施例 7 に示した複合膜 (I) の水蒸気透過速度を実施例 7 と同様にして測定したところ、測定開始 30 分で  $75\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ 、120 分後で  $45\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$  と低下した。

#### 実施例 8

実施例 1 で得た共重合体 A のスルホン酸エタノール溶液 (濃度 10 重量%) を、内径  $280\mu\text{m}$ 、肉厚  $72\mu\text{m}$ 、気孔率 72% のポリエチレン製多孔

体中空糸に塗布、乾燥し、共重合体 A が膜面積  $1\text{m}^2$  あたり 20g 付した複合中空糸を得た。

該中空糸を長さ 10cm、40 本束ねた中空糸モジュール (膜有効面積  $50\text{cm}^2$ ) を作製し、中空糸の内側に水を流し、外側に露点  $-20^\circ\text{C}$  の空気を  $2\text{m}^3/\text{s}$  で流した。このモジュールの水蒸気透過速度は、 $125\text{Nm}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$  であった。

代理人	内 田 明
代理人	萩 原 亮
代理人	安 西 篤 夫